

Klassische ideale Gas mit kanonischer Zustandssumme Z

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\Gamma e^{-\beta H} = \int d\Gamma e^{-\beta \sum \frac{p^2}{2m}}$$

mit $H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$ wechselwirkungsfreien Hamiltonfunktion

$$Z = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right]^{3N}$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi}$
Gauss-Integral

$$= \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3N}{2}} = \frac{V^N}{N!} \lambda_T^{-3N}$$

λ_T thermische Wellenlänge

$$\lambda_T = \left(\frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Mittlere Energie $U = E = \langle E_i \rangle$

(Beachte!!! Beim mikroka. Ensemble ist E fest)

$$U = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2} k_B T$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

Das war sehr einfach! Weiter Druck?

Was ist Druck?

$$P(T, V, N) = \left. \frac{\partial (?) }{\partial V} \right|_{T, N}$$

$$dS = \dots + \frac{p dV}{T} - \dots$$

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{N, E}$$

äußere Kontrollparameter. ☺

$$dS = \frac{1}{T} \left(dE + p dV + \sum_{\alpha} X_{\alpha} dx_{\alpha} + \sum_k \mu_k dN \right)$$

chemische Potentiale

Kraft

(2)

$$d(TS - U) = p dV + \sum X_\alpha dx_\alpha + \sum_k \mu_k dN_k$$

$$-\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} = -p$$

$$F = -\frac{\log Z}{\beta} = -k_B T \log Z \quad \text{mit } N! = N^N e^{-N}$$

$$= N k_B T \left(\ln \frac{N}{V} + 3 \ln \lambda_T - 1 \right)$$

$$\Rightarrow p = \frac{N}{V} k_B T$$

Was ist die Entropie?

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{3}{2} N k_B - N k_B \left(\ln \frac{N}{V} + 3 \ln \lambda_T - 1 \right)$$

$$= N k \left(\ln \frac{V}{N} - 3 \ln \lambda_T + \frac{5}{2} \right)$$

$$= N k \ln \left(\frac{e^{\frac{5}{2}}}{n \lambda_T^3} \right)$$

Oh ha! Sackur-Tetrode-Gleichung

Wenn $U = \frac{3}{2} N k_B T$ für einatomige Gase,
also pro Freiheitsgrad $\frac{1}{2} k_B T$, wie sieht
es dann m.H. zweiatomigen Gasen aus?

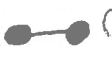
Es sei f Anzahl der Freiheitsgrade

$f = 3$ einatomige

$f = 5$ zweiatomige

$f = 6$ drei- und mehratomige Gase

Aber was ist mit Vibration?

(Und warum rotiert die Kugel  nicht um
ihre Achse?)

Bemerkung

Achtung Komponenten der Winkelgeschwindigkeit
keine generalisierten Koordinaten oder Impulse.

Vgl. Sommerfeld Bd. V Seite 195.

Γ mit nur eine Rotationsebene (und eine Bewegungsebene)

$$Z = \left(\frac{1}{h} \int d\Gamma e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \int d\theta dL e^{-\beta \frac{L^2}{2I}} \right)^{3N}$$

S. a. quadratische Terme im idealen Festkörper



Der ideale Festkörper

$$Z = \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\beta H} d\tilde{\Gamma} = Z^{3N}$$

mit $H = \sum_i^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x_i^2}{2} \right)$,

Achtung
überidealisiert!
(nach Einstein)

$$d\tilde{\Gamma} = \prod_i dp_i \prod_i dx_i, \quad x_i \text{ Richtung der Vibration}$$

und $Z = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\frac{\beta}{2m} p^2} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\frac{\beta m \omega^2}{2} x^2}$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$Z = \frac{kT}{h\omega} \Rightarrow$$

$$Z = \left(\frac{kT}{h\omega} \right)^{3N} = (\beta h\omega)^{-3N}$$

$$U = - \frac{\partial \log Z}{\partial \beta} = 3N k_B T$$

Natürlich! $f = 6N$, Hamiltonfunktion des Systems hängt quadratisch homogen von $3N$ Impuls- und $3N$ Lagekoordinaten ab. Jedem $f = \frac{1}{2} k_B T$.

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} = 3N k_B \quad \text{Dulong-Petit'sche Gesetz.}$$

Oops, für $T \rightarrow 0$ geht $c \rightarrow 3N k_B$???
versagt immer für kleine T !

(5)

3 Hauptsatz: für $T \rightarrow 0 \Rightarrow C \rightarrow 0$

verletzt! Wenn $k_B T < \hbar \omega$ reicht mittlere

thermische Energie $k_B T$ nicht für Anregungsenergie $\hbar \omega$,
sie "frieren ein".

Zustandssumme über alle diskreten Anregungszustände:

Einstein-Modell

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{\nu_1, \dots, \nu_{3N}} e^{-\beta(\epsilon_{\nu_1} + \dots + \epsilon_{\nu_{3N}})}$$

$$= \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\nu}} \right]^{3N} = \sigma^{3N}$$

Vgl. Ein-Oszillator-Zustandssumme

Z klassisch mit σ quantenmechanisch.

$\epsilon_{\nu} = (\nu + \frac{1}{2}) \hbar \omega$ Energieniveaus

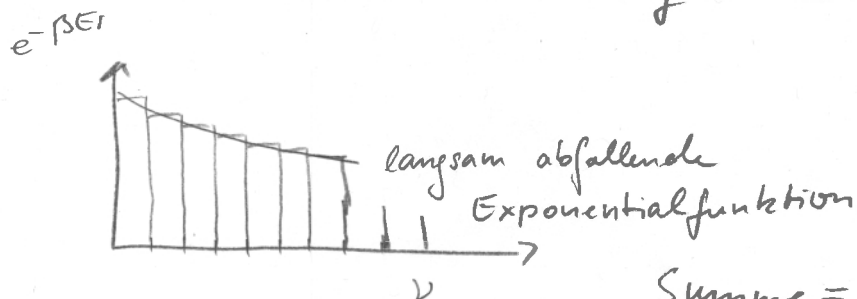
$$\sigma = e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega} \sum_{\nu=0}^{\infty} e^{-\nu \beta \hbar \omega} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

für $\beta \hbar \omega \ll 1$ (hohe Temperaturen)

$$\sigma \rightarrow \frac{1 - \frac{1}{2}\beta \hbar \omega}{1 - 1 + \beta \hbar \omega} \rightarrow \frac{1}{\beta \hbar \omega} = Z$$

klassische Näherung

$$\boxed{e^{-x} = 1 - x \text{ für } x \ll 1}$$



Summe = Integral

(6)

Innere Energie

$$U = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = - 3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln G = 3N \frac{\hbar \omega}{2} + 3N \frac{\hbar \omega e^{-\beta \hbar \omega}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

oder

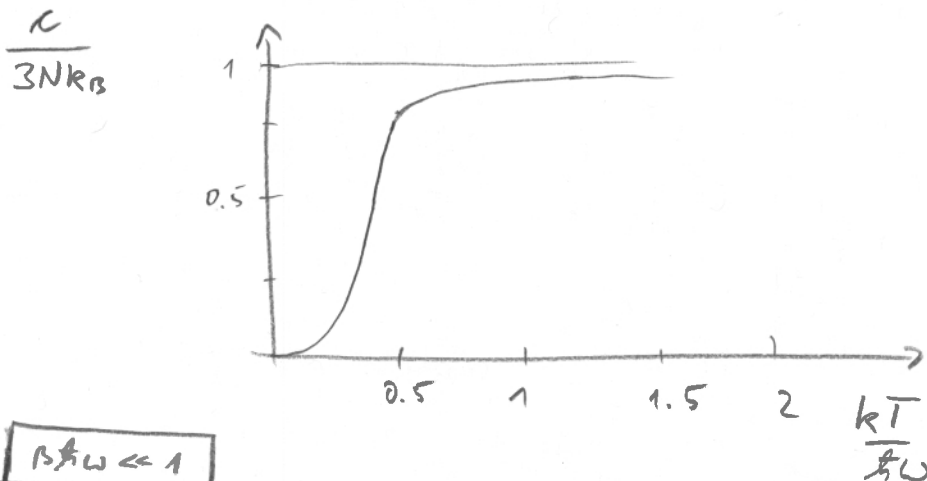
$$U = 3N \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

vgl. $U = 3N k_B T$ klassisch.

Wärmekapazität

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} = - k_B \beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} U = 3N \frac{1}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} (\beta \hbar \omega)^2 \cdot k_B e^{\beta \hbar \omega}$$

$$= 3N k_B e^{\beta \hbar \omega} \left(\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right)$$

vgl. $c = 3N k_B$  $\beta \hbar \omega \ll 1$

$$U = 3N \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega}} \right] = 3N \hbar \omega \frac{1}{\beta} \left[\frac{\frac{1}{2} \beta \hbar \omega + 1}{\hbar \omega} \right] = 3N k_B T \quad \checkmark$$

$$c = 3N k_B (1 + \beta \hbar \omega) \left(\frac{\beta \hbar \omega}{e^{\beta \hbar \omega}} \right)^2 = 3N k_B \quad \checkmark$$

Verlust in
Näherungen

Regime niedriger Temperaturen $\beta \hbar \omega \gg 1$

Nullpunktenergie

$$U \rightarrow 3N \hbar \omega \left[\frac{1}{2} + e^{-\beta \hbar \omega} \right]$$

$$C \rightarrow 3N (\beta \hbar \omega)^2 e^{-\beta \hbar \omega}$$

Eigentlich: für $T \rightarrow 0$

$$C \sim T^3$$

Debye'sche Theorie des Festkörpers.

Aufhebung der "Überidealisierung"

durch gekoppelte Oszillatoren: Phononen

(Korrelationen).

$e^{-\beta E_i}$



extrem schnell
abfallende Exponentialfkt.

Vgl. Seite 5

Zustandsumme nicht durch Integral approximierbar

Zwei Terme

$$= e^{-\beta \hbar \omega} (1 +$$